

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報(A) 昭60-260465

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月23日

C 04 B 35/14

7412-4G

審査請求 有 発明の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 低温焼成セラミックス

⑮ 特 願 昭59-110973

⑯ 出 願 昭59(1984)6月1日

⑰ 発 明 者 西 垣 進 名古屋市緑区鳴海町篠の風3-47  
 ⑰ 発 明 者 矢 野 信 介 名古屋市緑区鳴海町姥子山22の1番地 鳴海団地89号棟  
 301号  
 ⑰ 発 明 者 松 山 城 仁 名古屋市天白区植田提馬32 伊藤ビル302号  
 ⑱ 出 願 人 鳴海製陶株式会社 名古屋市緑区鳴海町字伝治山3番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

低温焼成セラミックス

## 2. 特許請求の範囲

(1) 重量基準で10%までの不純物を含むことあるCaO 10~55%、SiO<sub>2</sub> 45~70%、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~30%よりなる組成のガラス粉末50~65%と、10%までの不純物を含むことあるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末50~35%からなる混合物を低温焼成してなることを特徴とする低温焼成セラミックス。

(2) 重量基準で10%までの不純物を含むことあるCaO 10~55%、SiO<sub>2</sub> 45~70%、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~30%よりなる組成のものに外付で20%以下のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むガラス粉末50~65%と、10%までの不純物を含むことあるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末50~35%からなる混合物を低温焼成してなることを特徴とする低温焼成セラミックス。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、特に電子工業用部品に適し、その他耐熱工業部品、食器、陶器部品、装飾品などに用いられる低温焼成セラミックスに関する。

## 従来の技術

コンピュータや民生機器用の電子デバイスの小型化傾向に伴ない、電子回路の高密度集積化のニーズは増々強くなっている。この場合、基板に要求される特性或いは条件は、(イ)安価であること、(ロ)軽いこと、(ハ)機械的強度が大きいこと、(ニ)部品からの放熱を良くするため高熱伝導性であること、(ホ)2次元的な配線密度を高めるため、導体巾150μm以下の配線が可能ること、(ヘ)3次元的に配線密度を高めることができるよう多層化が可能のこと、(ト)インダクター、抵抗、キャパシター等の受動部品が多層化の際、基板内部に内蔵できること、(チ)信号の伝達速度を早めるために配線図

## 特開昭60-260465(2)

の静電容量を小さくする必要から、絶縁層の誘電率ができるだけ小さいこと、(リ)そのため、 $Ag$ 、 $Ag-Pd$ 、 $Cu$ 、 $Al$ 等の低抵抗導体材料が使用できること、(ヌ)半導体チップが基板表面にダイレクトに実装できるように、絶縁層の脱膜係数が小さいこと( $Si$ の $3.5 \times 10^{-4}$ に近いこと)、(ル)配線間の絶縁抵抗が高いこと、(オ)温度、湿度など環境に対して強いこと等である。

従来、かかる目的のために有機多層基板やアルミナセラミック多層基板が使われてきたが、特定の特性は備えているが、他の特性が劣るなど、何れの基板にも、バランスのとれた特性を期待することが困難であった。

すなわち、有機多層基板は、両者に銅貼りをしたフェノールあるいはエポキシ基板に回路を形成し、エポキシ樹脂で貼り合せて多層化し、導体部のスルーホールは機械的な穴あけ加工によって形成してつくられるが、つぎのような問題点がある。すなわち(イ)ハン

ダ付けやハンダディップ等が繰返されると耐熱性が十分でないこと、強度が小さいこと、熱膨張が大きいこと( $50 \times 10^{-6}$ 程度)、のために基板にそりが生じたり、クラックが生じたりし、また高温で絶縁劣化を起し易い、(ロ)熱伝導性が悪いため、発熱量の大きい抵抗や半導体ICチップを実装する割合、素子が許容温度以上にならないよう、素子床面積を大きくしたり、放熱板をつけるなど、種々の設計上の工夫が必要である、(ハ)多層化をする場合、 $150\mu m$ 以下の細い導体を形成させたり、 $200\mu m$ より小さいスルーホールを多数形成させることは非常に困難である、(ニ)絶縁あるいは湿度に対する信頼性が劣る、などである。

また、アルミナセラミック多層基板については、(イ) $1600 \sim 1700^\circ C$ の水素中、高温で焼成するため、有機多層基板に比し非常に高価である、(ロ)導体に $W$ または $Mo$ を使うため導通抵抗が大きい、(ハ)比重が有機基

板( $2.0g/cm^3$ )よりかなり重い( $3.8 \sim 3.9g/cm^3$ )、(ニ)誘電率が有機基板( $3 \sim 5$ 、 $1MHz$ )よりかなり高い( $9 \sim 10$ 、 $1MHz$ )、(ホ)熱膨張が有機基板よりかなり小さいが、 $Si$ のそれに比べるとなお $7.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ (空温 $\sim 250^\circ C$ )とかなり大きい、などの問題点をもっている。

そこで、低温焼成可能なガラス-セラミック体についての提案もいくつかなされている。

その一つに結晶化ガラスを用いた低温焼成セラミックの報告がある。例えば、 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ に $B_2O_3$ と核形成物質を加え、 $900 \sim 1000^\circ C$ で焼成し、コーズライト結晶を析出させ、高強度化を計った低温焼成セラミックスや $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ に $B_2O_3$ と核形成物質を加え、スボジュメンを析出させ、同じく高強度化を計った低温焼成セラミックが発表されている。一般的にはセラミックを低温で焼成するためにはガラス層を多く含ませる必要があるが、

その場合 $1800kg/cm^2$ 以上の高強度化を計ることが非常に困難である。 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ または $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ の場合には、高強度な結晶を熱処理によって析出させ、高強度な低温焼成セラミックを得ている。然し $900^\circ C$ 以上でしか結晶が析出せず、 $500 \sim 800^\circ C$ 付近ではガラス層の状態であるため、たとえばファインな導体パターンをグリーンテープに印刷し、同時焼成する場合、パターンが流動し、高強度な回路形成が困難であるという問題がある。またもう一つの問題は、有機バインダーを多量に含むグリーンテープを焼成し、脱バインダーを行なう場合、ガラス中にバインダーがカーボンとして残存しないようにするためには、ガラスを軟化させず、かつ脱ガスを容易にするため多孔性を維持しながら焼成する必要があるため、1分間 $2^\circ C$ 程度の昇温速度で焼成しなければならず、第1図に示すように $950^\circ C$ に昇温するに約8時間を要した。

また、非晶質ガラスと耐熱性又は耐火性酸化物の配合系を用いた低温焼成セラミックスの報告がある。例えば珪酸ガラス( $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ )に耐火材料(カイアナイト、アノーサイト等)を加えたもの、或いは珪酸ガラス( $B_2O_3-SiO_2-PbO$ )に耐熱性酸化物(フォルステライト、 $ZrO_2$ 等)を混合したものである。この場合にも結晶化ガラスを用いた低温焼成セラミックスの場合と同様、パターンが流動し易いために高強度な回路形成が困難であること、並びに第1図に示すように1分間1℃程度のゆっくりとした昇温速度で焼成しなければならぬため、900℃まで12~18時間と非常に長時間を要するという問題があった。非晶質ガラスの場合にはこれだけで強度を出すことが困難であるため、耐火材料を加え、複合形態にして高強度化を計る訳であるが、非晶質ガラスの部分は800~1000℃の最終焼成段階においても、結晶化はせず、従って焼成過程で

なる組成のガラス粉末50~65%と、10%までの不純物を含むことある $Al_2O_3$ 粉末50~35%からなる混合物を低温焼成してなることを特徴とする低温焼成セラミックスを要旨とする。

さらに、本発明の第2発明は、上記第1発明におけるガラス組成に $B_2O_3$ を外剤で20%以下含んで構成したものである。

本発明において、ガラス粉末として $CaO$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ を骨格組成として用いたものは $Ca$ を導体として用いた場合に行なわれる $N_2$ を主とした雰囲気中における焼成によっても、還元されない材料であるからである。すなわち、本発明は酸化、還元、不活性のいずれの雰囲気焼成でも適用し得る材料である。

このガラス粉末は不純物として、0~5%までの $Na_2O$ または $K_2O$ 等アルカリ金属酸化物、その他 $MgO$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、

酸化し、パターンずれの原因となる。またガラスが軟化することとは脱ガスが困難ということになり、軟化温度以前において長時間ゆっくりと脱バインダーする必要があることを意味している。第2図は各種低温焼成セラミックスの焼成時の収縮率カーブで、図から分かるように結晶化ガラスも非晶質ガラスに耐火材料を加えた場合も、200~700℃においてガラス(非晶質ガラス又は結晶化していないガラス)の軟化による収縮が見られる。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明は、耐熱性並びに機械的強度が高く、熱膨張係数が小さく、誘電率が低い特に電子工業用部品に適した特性をもち、また他のセラミック材料にも応用し得る低温焼成セラミックスを提供するものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明の第1発明は、重量基準で10%までの不純物を含むことある $CaO$  10~55%、 $SiO_2$  45~70%、 $Al_2O_3$  0~30%より

$Cr_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $Co_2O_3$ などを重量基準で10%まで含み得る。

また、ガラス粉末と混合する $Al_2O_3$ 粉末も上記ガラス粉末と同様な不純物を10%まで含有していてもよい。

本発明の低温焼成セラミックスは上記従来の低温焼成セラミックスとは焼結挙動が根本的に異っている。即ち $CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ 系の非晶質ガラスにアルミナを加えることにより焼成過程においてアノーサイトもしくは、アノーサイト+珪酸カルシウム(フォルステライト)の部分結晶化を起こさせることにより、800~1000℃の低温焼成を可能にするだけでなく、焼成過程における微細パターンのずれをなくし、また高速度焼成を可能とするものである。

第3図はこの様子をX線的に示すもので、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ 系のガラスはそれ自身熱処理をしても(イ)に示すように $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系

や $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のよう、に結晶化が全く起こらないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を混合することによって、(ロ)(ハ)に示すように焼成過程において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ とガラスの界面にアノーサイトの結晶が析出することが分かる。900℃ではアノーサイトの結晶が多量に生成していることが分かる。また、(ニ)に示すように組成によっては硅酸カルシウムの結晶が析出することもある。このように本発明の低温焼成セラミックスは焼成前には非晶質ガラスとアルミナとの混合物であるが、焼成体は非晶質ガラスとアルミナと結晶化ガラスの部分結晶化セラミックスであると言える。従来の結晶化ガラス方式による低温焼成セラミックスの場合には、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の核形成物質が必要であったが、本発明の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの場合には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末が核形成物質になり、自らも若干ガラス中に溶け込みアノーサイトの結晶を形成するものと考えられ

る。

また、本低温焼成セラミックスは第1図、第2図に示すように30~50℃/分という早いスピードで昇温しても730~850℃までガラス層が全く軟化をせず、収縮もしない多孔質体であるために、クラックが入ったり、カーボンをガラス層に包み込むことなくバインダーが容易に除去出来、800~1000℃の焼成温度付近で急速に収縮焼結するため、大型(30cm角)の緻密なセラミックス基板を短時間に得ることが出来る。このような高速焼結性は、本低温焼成セラミックスの部分結晶化挙動と、730~850℃まで全て焼成収縮が起こらないために可能となるものと考えられる。

またこのような部分結晶化と高温での急激な収縮、焼結と高速焼結性は $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスに $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を混合した組成を焼成する場合に特徴的な挙動である。

また、730~850℃まで全く焼成収縮が起

こらないこと、併せて焼成の最終段階では、部分結晶化が起き、ガラスの流動性が妨げられるため、微細パターンのはずれを生ずることがなく、ファインパターンの形成が容易である。すなわち、同時焼成の際、内部に層状に形成する導体や抵抗やコデンサ等がファインにかつ精度良く形成出来る。同時焼成の際にパターンのずれがないという特徴に留まらず、同時焼成基板の表面に通常の厚膜法でRu系抵抗やCu系導体等を形成する場合も、800~1000℃で焼成された際に、部分結晶化しているため、再び変形することがなく、同時焼成時に内部に形成された導体層のパターンがずれることがないという特徴も有している。

第2発明における $\text{B}_2\text{O}_3$ はガラスフリットを1300~1450℃附近の温度で溶解するため、セラミックスの焼成温度を $\text{Al}_2\text{O}_3$ が多い場合でも電気特性や機械的物性的特性を変えずに800~1000℃の範囲に収めるためである。この $\text{B}_2\text{O}_3$ が多くなり過ぎると

セラミックスの抗折強度が低下するため、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を20%を超えて含むガラス組成は適切でない。但し、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が増えることにより膨脹係数と誘電率は低くなる傾向にある。

本発明において使用するガラスの組成範囲については第4図に示した。 $\text{SiO}_2$ は45~70%の範囲に限られる。指定量より $\text{SiO}_2$ が減少すると誘電率及び熱膨脹係数が高くなり所望の値からはずれる。指定量より多くなると1000℃以下での焼成が困難となる。また $\text{Al}_2\text{O}_3$ は0~30%の範囲に限られる。30%より多くなると1000℃以下での焼成が困難となる。 $\text{CaO}$ は10~55%の範囲に限られる。10%より少なくなると1000℃以下での焼成が不可能となり、55%を超えると、誘電率も膨脹係数も大きくなる。

又、ガラス粉末に加える $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末については、800~1000℃の低温焼成温度で緻密なセラミックスを得るためには、ガラス粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の比率を50~65%対50~

35%にする必要がある。

$Al_2O_3$  粉末を50~35%の範囲内に納めるのは、セラミックの焼成温度範囲を800~1000℃とし、初期の強度、絶縁係数、誘電率、体積固有抵抗を得るために必要である。 $Al_2O_3$  粉末が50%を超えると、セラミックの絶縁係数や誘電率が初期値より大きくなる傾向にあり焼成物も多孔質となり好ましくない。

ガラス粉末と混合する $Al_2O_3$  粉末も、ガラス粉末と同様な不純物を10%まで含有していてもよい。

本発明セラミックスをつくるには、まず、原料としての $CaO$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、さらに、第2発明の組合には $B_2O_3$ を所定の配合組成になるように混合し、1300~1450℃で溶融急冷し、ガラスとしてからフリット化する。原料の形態は炭酸塩、酸化物、水酸化物などでよい。この温度範囲は炉材料等との関係から望ましい範囲である。

さらに、グリーンシート上に、導体として粒度調整をし、かつ耐酸化処理を施したCu粉末ペーストを印刷し多層化し、 $N_2$ を主体とした雰囲気中で同時焼成を行ない、Cu導体を内蔵した低抵抗同時焼成多層基板をつくることもできる。また、この場合、 $N_2$ 不活性雰囲気であるため、 $Ni-Cr$ 、モリブデンシリサイド、 $W-Ni$ 等の金属または金属間化合物を使用した抵抗ペーストを用い、Cu導体並びに抵抗を内蔵した多層基板の作成も可能である。

#### 実施例

つぎに、本発明の具体的な実施例について述べる。

#### 特開昭60-260465(5)

次にガラス粉末とアルミナ粉末とを所定の割合で混合し、成形粉末とし、これを冷間プレスあるいはテープキャスト等通常のセラミックの成形法にしたがって成形し、800~1000℃で焼成する。

本発明を多層基板に利用するときは、成形したグリーンシート上に例えばAg系の導体を印刷し、必要な枚数重ね合せて、同時に焼成し、必要な場合にはスルーホールを形成して、一体化した基板とすることができ。

また、 $RuO_2$ 系あるいは $SiC$ 系等の抵抗を印刷し、さらには $BaTiO_3$ 系や $SrTiO_3$ 系、 $Pb(Fe_{1/3}W_{1/3})O_3-Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 系等のコンデンサペーストをグリーンシート上に印刷し、これを重ね合せまたは、コンデンサ組成を主体にしたグリーンシートを作り、これを重ね合せ同時に焼成し、抵抗やコンデンサを内蔵し、一体化した基板とすることもできる。

特開昭60-260465(6)

表-1

試験No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
ガラス 組成	CaO	20	10	30	15	25	25	23	23	23	23	23	23	23	25	20	24	23	24	10	35	35	15	50	50	40	35	20	19	20	5	23	25	25	25	15	
	SiO <sub>2</sub>	70	70	65	65	62	62	62	62	62	62	62	62	60	60	60	59	59	57	60	55	55	55	50	50	50	50	45	50	48	75	70	62	60	60	50	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	20	5	20	15	15	15	15	15	15	15	15	5	15	20	15	13	14	30	10	10	30			10	10	20	30	28	5	25	15	15	15	15	35
材料	アルカリ																2	2	5																		
	その他不純物																																				
	外付日: O <sub>2</sub>	20	20	10	20	0	5	5	10	20	20	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	20	25	10	10	10	20
特性	ガラス粉末	60	60	60	60	65	65	60	55	65	55	50	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末	40	40	40	40	35	35	40	45	35	45	50	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	焼成温度℃	1000	1000	900	1000	1000	950	950	900	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850
性能	抗折強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	170	200	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210	
	熱膨張係数×10 <sup>-6</sup> /℃	4.8	4.8	5.4	4.8	6.0	5.7	5.5	5.7	5.5	5.7	5.5	5.3	6.4	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3		
	(RT~250℃)																																				
	吸水率 E (1Mh)	6.7	6.6	7.4	7.4	7.6	7.5	7.5	7.2	6.6	7.2	7.3	8.0	7.7	7.6	7.2	7.0	8.3	8.4	7.3	8.7	6.7	8.6	8.5	8.4	7.0											
	100φ	2	3	3	3	4	2	2	1	5	4	5	7	3	4	2		3	5	4	1	4	6	8	6	7											
性能	(×10 <sup>-4</sup> 1Mh)																																				
	熱膨張係数 (200℃)	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	
	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	10°	
性能	吸水率 (g/cc)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	
	気孔率 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		

## 実施例 1

CaCO<sub>3</sub> 311g、SiO<sub>2</sub> 518g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 172gを配合し、混合した後、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 147gをらいかい器で混合し、混合粉末を1400℃でガラス化した後フリット化する。このフリット600gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400gを配合、混合し、乾粉をつくる。この乾粉にバインダーとしてPVAを少量加えプレスして、900℃で焼成した。

製品セラミックスの特性は第1表No.14に示す。

## 実施例 2

CaCO<sub>3</sub> 877g、SiO<sub>2</sub> 1310g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 316gを秤量混合した後、1400℃でガラス化した後フリット化する。このフリット650gにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 350gを混合し、粉砕して乾粉とする。この乾粉1000gにメタアクリル系バインダー100g、可塑材(DOA) 50g、増粘剤(トルエン、キシレン) 280g、

を加えてスリップとした後、ドクターブレードを用い、1.0mm厚のグリーンシートを作成し、これを1000℃で焼成した。

製品セラミックスの特性は第1表No.5に示す。

## 実施例 3

CaCO<sub>3</sub> 318g、SiO<sub>2</sub> 418g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 102gとNa<sub>2</sub>O 20g、K<sub>2</sub>O 10g、Li<sub>2</sub>O 6gを配合し、混合した後、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 130gをらいかい器で混合し、この混合粉末を1400℃でガラス化した後フリット化する。このフリット600gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 400gを配合、混合して乾粉とする。

この乾粉にでん粉、メチルセルローズと少量の水を加え押し出し成形し、10mmφの柱状成形物を焼、850℃で焼成した。

製品セラミックスの特性は第1表No.17に示す。

## 実施例 4

カオリン、ケイ砂、ケイ酸カルシウム、ホ

ウ酸を所定割合で混合し、合計量1000gになるよう秤量し、1400℃でガラス化した後フリット化した。フリットの組成は第1表4に示すとおりであり、他に不純物として、 $MgO$  0.8%、 $BaO$  0.4%、 $PbO$  0.5%、 $Fe_2O_3$  1.3%、 $Na_2O$  1.3%、 $K_2O$  0.7% 含んでいた。

このフリット600gに $Al_2O_3$  90%、 $Cr_2O_3$  10%よりなる固溶体粉末400gを配合、混合し、乾粉をつくる。

この乾粉100gにポリエチレン20gと可塑剤としてソルビタンスステアレート5gとを加え混合した後、加熱してポリエチレンを溶融して金型に射出成形した。

成形体を900℃で焼成した。

製品セラミックスの特性は第1表No.16に示す。

上記各実施例を含めて、他の実施例並びに比較例（No.29～35に示す）についてもまとめて第1表に示す。

- 6.5～9 (1Mlb)であり、誘電体損失 ( $\tan \delta$ ) も  $1 \sim 10 \times 10^{-4}$  と小さいため、高周波での信号の高速度伝送が可能である。
- (4) グリーンシートには複雑なパターンを容易に形成できる上、5～10層以上重ね合わせ同時に焼成することも可能なため、複雑な導体パターンを三次元的に高密度に形成することができる。
- (5) 800～1000℃と低温で焼成するため、抵抗やコンデンサ材料と本基板との反応が殆どなく、有機多層基板やアルミナ多層基板では実現不可能であった受動部品の内蔵化が可能である。
- (6) 低温焼成でできるためアルミナ多層基板より大巾にコストを下げるができる。
- (7) 多層を低温で同時に一体化焼成するため、熱あるいは温度に対して高い信頼性を示す。
- (8)  $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Au$  等の低抵抗導体材料が使用できるので高速度化、高密度化が可能である。

特開昭60-260465(7)

#### 発明の効果

本発明セラミックスは耐熱性が800～1000℃と高く、また熱膨張係数が  $5 \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ C$  と小さい。その上機械的強度が非常に高く、ハンダディップ等熱サイクルが繰り返して適用されても、そったり、変形したり、割れたり、熱劣化が起ったりしない。

以下、回路基板として用いる場合の効果をもととして列記する。

- (1) 熱伝導率が有機多層基板の  $0.0005 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec}^\circ C$  に対して、 $0.01 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec}^\circ C$  と約20倍も高いので半導体ICチップや、受動素子からの熱を容易に放散できるため、これらの素子を高密度に実装することができる。
- (2) 熱膨張係数は  $5 \sim 7 \times 10^{-6} / ^\circ C$  と有機多層基板よりは勿論のこと、アルミナ多層基板よりもかなり小さいのでLSIチップのダイレクトボンドも可能である。
- (3) 誘電率がアルミナ基板よりもかなり低く、

- (4) 同時焼成で導体等を一体化焼成した後、従来の設法により、基板表面に抵抗あるいは導体 ( $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Au$ ) を形成することも可能である。

- (5) 比重はアルミナ多層基板よりもかなり小さく、( $2.7 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ ) 取扱いが容易である。

以上の効果を、有機多層基板やアルミナ多層基板との対比で表に示すと第2表のとおりである。表中、●は優れている、○は良い、△は悪いを示す。第2表

	本発明品	有機多層基板	アルミナ多層基板
軽さ	○	●	△
強さ	○	△	●
熱伝導率	○	△	●
ファインパターン化	●	△	○
多層化	●	△	○
導体抵抗内蔵化	●	△	○
低es	○	●	△
導体抵抗	●Ag	○Cu	△V
低膨張	○	△	○
耐熱性	○	△	●
耐湿性	○	△	○
安価	○	●	△

特開昭60-260465(8)

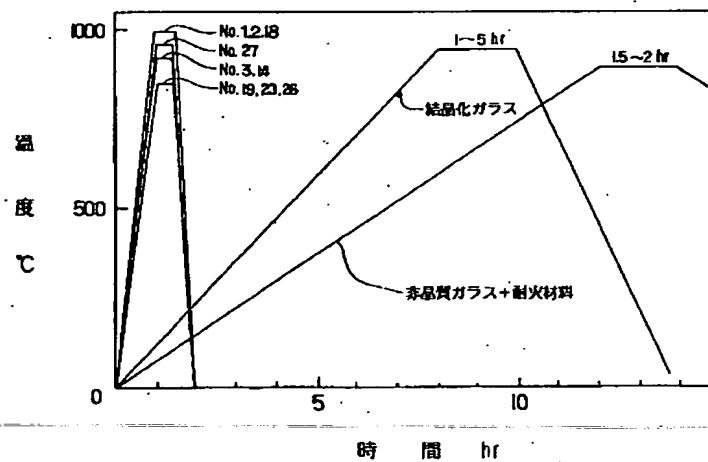
本発明品は以上のような特性を有し、電子工業用部品、耐熱工業部品、食器、厨房部品、装飾品など低コスト、短納期を必要とする分野の低温焼成セラミックスとして使用できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における急速昇温カーブと従来の低温焼成セラミックス製造における昇温カーブを示すグラフ、第2図は本発明の低温焼成セラミックスの収縮率、焼成温度カーブと従来品との比較を示すグラフ、第3図(イ)～(ニ)は本発明の部分結晶化挙動を示すX線回折グラフ、第4図は本発明のガラス組成範囲を示すグラフである。

特許出願人 鳴海製陶株式会社  
代理人 弁護士 小 松 秀 昭  
代理人 弁護士 旭 宏

★ 1 図





特開昭60-260465(9)

図 2

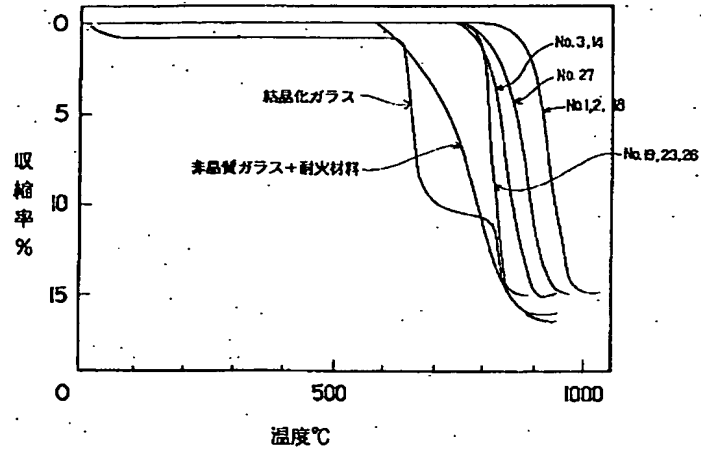


図 3

試験No.3 組成ガラス粉末 800℃焼結体

(イ)

試験No.3 組成ガラス粉末50wt% 850℃焼結体

アルミナ粉末40wt%

C: アルミナ

(ロ)

同上 800℃焼結体

A: アノーサイト

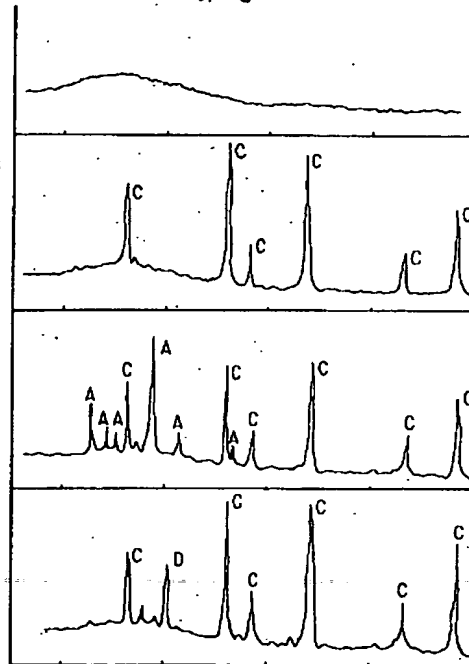
(ハ)

試験No.22 組成ガラス粉末55wt% 850℃焼結体

アルミナ粉末45wt%

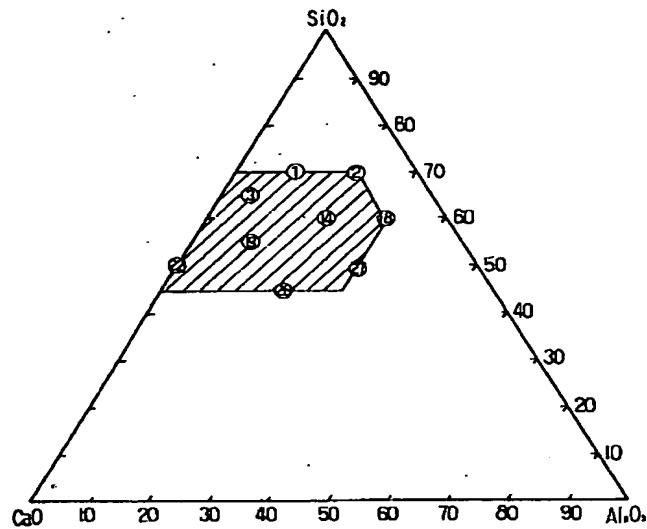
D: 珪酸カルシウム

(ニ)



特開昭60-260465(10)

\* 4 \*



手続補正書 (自発)

昭和59年7月27日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示 特願昭59-110973号

2. 発明の名称 低溫焼成セラミックス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 義 鳴 陶 製 陶 株式会社

4. 代理人 〒107 (電話 586-8854)

住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

本坂オフィスハイツ

氏 名 (7899) 弁理士 小 松 秀 岳 (特許1名)

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象

明細書中、発明の詳確な説明の欄並びに図面(第1図、第3図)

7. 補正の内容

特開昭60-260465(11)

① 図1は頁2-1をつぎのとおり訂正する。

表-1

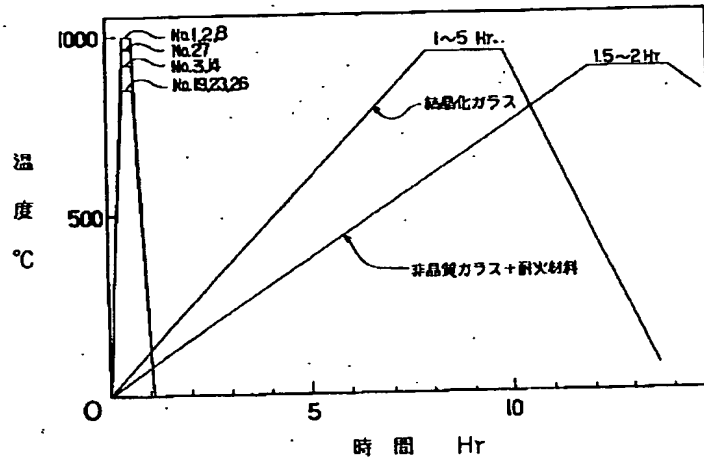
試験No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
ガラス 組成	CaO	20	10	30	15	23	23	23	23	23	23	23	25	20	24	23	24	10	35	35	15	50	50	40	35	20	19	20	5	23	25	25	25	15		
	SiO <sub>2</sub>	70	70	65	65	62	62	62	62	62	62	60	60	60	59	59	57	60	55	55	55	50	50	50	45	50	48	75	70	62	60	60	60	50		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	20	5	20	15	15	15	15	15	15	15	15	15	13	14	30	10	10	30								5								
	アルカリ																2	2	5																	
組成	その他不純物																3																			
	外段SiO <sub>2</sub>	20	20	10	20	0	5	5	10	20	20	20	10	10	10	10	9	10	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	20	25	30	10	20	
	ガラス粉末	60	60	60	60	65	65	60	55	65	55	50	60	60	60	60	60	60	60	60	60	55	50	60	60	60	60	70	60	60	45	40	70	70	70	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末	40	40	40	40	35	35	40	45	35	45	50	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	45	50	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
特性	焼成温度℃	1000	1000	900	1000	1000	950	950	900	950	950	850	850	850	900	900	850	900	850	1000	850	900	1000	850	850	850	850	850	900	1000	850	1000	1000	900	900	900
	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1700	2000	1000	1000	1000	2000	2000	2000	2000	2000	1700	2000	2000	1900	2100	2100	2000	1000	2000	2000	1800	2200	1900	1900	2100	1900	2000	1800	2100	2100	2100	1500	1500	1500	
	熱膨張係数×10 <sup>-6</sup> /℃	4.4	4.0	5.5	4.6	8.0	5.7	5.5	5.7	5.2	5.5	5.3	6.4	5.5	5.3	5.5	5.0	5.2	4.8	6.5	6.5	5.2	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	5.1	5.2	5.1	5.2	5.1		
	(RT-250℃)																																			
性能	減速率ε (1/Min)	0.3	0.6	7.7	7.0	7.0	7.5	7.5	7.5	8.6	7.5	7.5	8.6	7.7	7.6	7.2				7.0	8.3	8.6	7.5	8.7	6.7	6.6	6.5	6.4	7.4							
	tan δ	2	3	3	3	4	2	2	1	5	4	5	7	3	4	2				3	5	4	1	4	6	9	6	6	7							
	(×10 <sup>-4</sup> 1/Min)																																			
	試験温度 (℃)	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>		
試験条件	減速率 (g/sec)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6		
	減速率 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	減速率 (g/sec)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6		

② 第20頁第10行の「H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>」を「H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>」に訂正する。

③ 第1図並びに第3図を別紙のとおり訂正する。

特開昭60-260465(12)

★ 1 図



★ 3 図

試験No. 3 組成ガラス粉末 800°C焼結体

(イ)

試験No. 3 組成ガラス粉末60wt% 850°C焼結体  
アルミナ粉末40wt%

C: アルミナ

(ロ)

同上 800°C焼結体

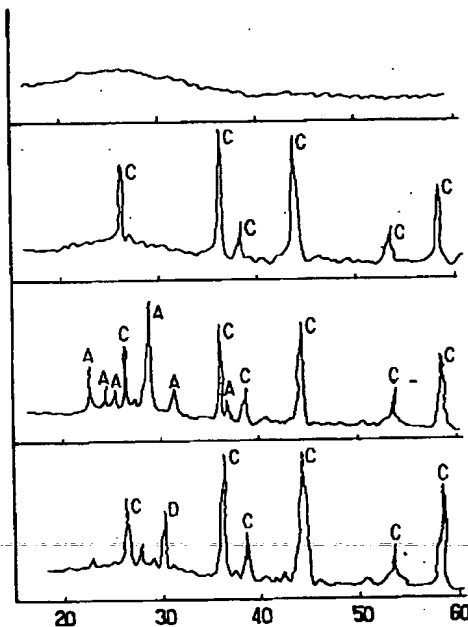
A: アノーサイト

(ハ)

試験No. 22 組成ガラス粉末55wt% 850°C焼結体  
アルミナ粉末45wt%

D: 珪酸カルシウム

(ニ)



特開昭60-260465(13)

## 手続補正書 (方式)

昭和59年9月27日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示 昭和59年特許願第110973号
2. 発明の名称 低温焼成セラミックス
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名 称 鳴海製陶株式会社  
4. 代理人 〒107(電話586-8854)  
住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号  
赤坂オフィスハイム  
氏 名 (7899) 弁護士 小 松 秀 彦 (特許第1名)
5. 補正命令の日付 昭和59年9月5日  
(発送日昭和59年9月25日)
6. 補正の対象 明細書中、図面の簡単な説明の欄。
7. 補正の内容  
(1) 明細書第25頁第10行の「第3図(イ)~(ニ)」を「第3図」と訂正する。

特許庁

## 手続補正書 (自発)

昭和60年5月16日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示 昭和59年特許願第110973号
2. 発明の名称 低温焼成セラミックス
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
名 称 鳴海製陶株式会社  
4. 代理人 〒107(電話586-8854)  
住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号  
赤坂オフィスハイム  
氏 名 (7899) 弁護士 小 松 秀 彦 (特許第1名)
5. 補正命令の日付 (自 発)
6. 補正の対象 明細書中、発明の詳確な説明の欄。
7. 補正の内容  
(1) 明細書第7頁第7行の「 $PbO$ 」を「 $PbO-Al_2O_3$ 」と訂正する。  
(2) 第24頁第6行の「 $2.7 \sim 3.0g/cm^3$ 」を「 $2.7 \sim 3.2g/cm^3$ 」と訂正する。



特許庁